

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09092617
PUBLICATION DATE : 04-04-97

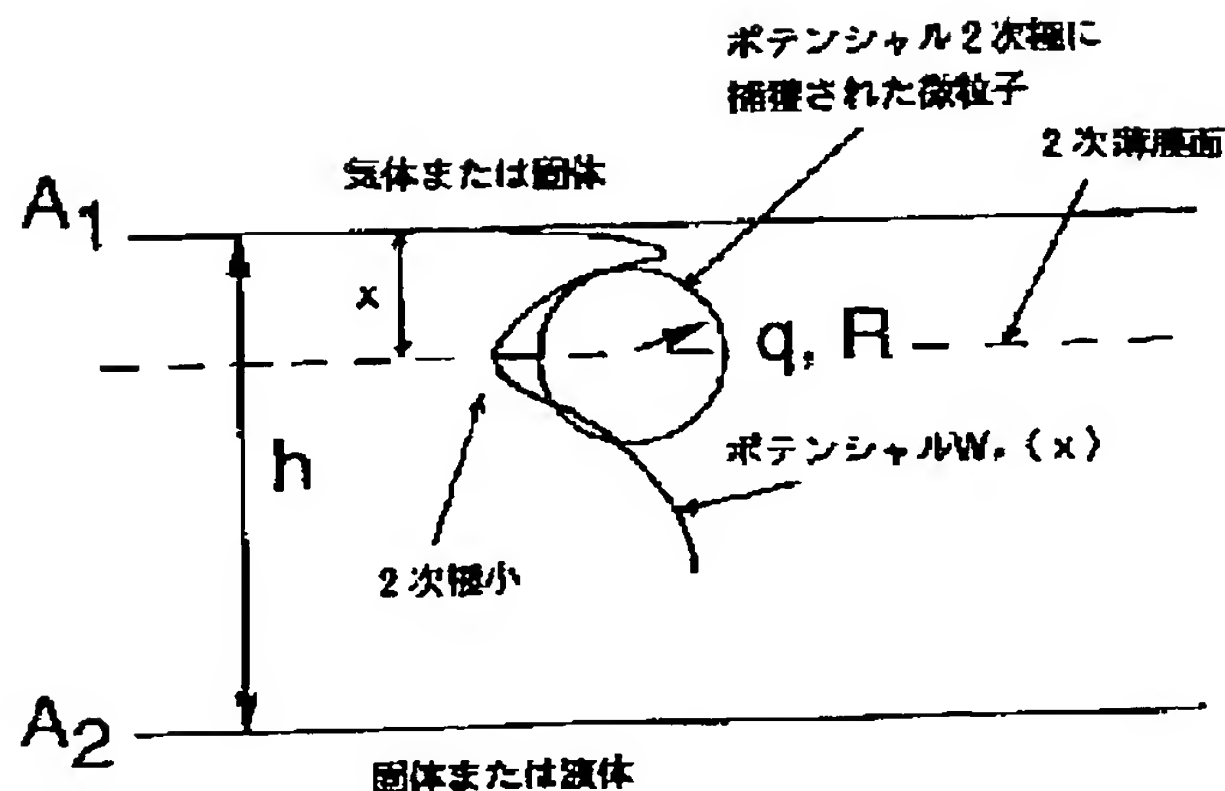
APPLICATION DATE : 20-09-95
APPLICATION NUMBER : 07242237

APPLICANT : RES DEV CORP OF JAPAN;

INVENTOR : ADACHI SHIGEKI;

INT.CL. : H01L 21/20 B01J 19/00 H01L 21/368
H01L 51/00 H01L 49/00

TITLE : METHOD FOR INTEGRATING
SECONDARY THIN FILM OF NANO
SCALE MICROPARTICLE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nano scale two-dimensional crystal of ultrafine particle of protein or the like by confining nano scale microparticles in a secondary thin film in which the potential energy for the charged particles in an electrolyte film is set at secondary minimum through the control of ionic strength.

SOLUTION: When a macroscopically stable thick film (h) has a charge (q) in an electrolyte film and a charged particle having radius R is present, the potential energy for the microparticle has secondary minimum when appropriate ionic strength is selected. Since the minimum appears uniformly in the planar direction within the thin film, the thin film formed in the liquid film can be regarded as a secondary thin film. A microparticle is confined within the core thin film to constitute a two-dimensional system. When one kind of the charged particle is present, for example, Alder transition takes place in the secondary thin film thus bringing about hexagonal close-packed filling. Consequently, the microparticles integrated in the secondary thin film can be formed directly on a solid substrate without causing any deterioration due to transfer.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-92617

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/20			H 0 1 L 21/20	
B 0 1 J 19/00			B 0 1 J 19/00	M
H 0 1 L 21/368			H 0 1 L 21/368	L
51/00			49/00	
49/00			29/28	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-242237

(22) 出願日 平成7年(1995)9月20日

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 永山 国昭

東京都杉並区阿佐谷北2-21-15

(72) 発明者 足立 栄希

茨城県つくば市東光台4-17-1 メゾン
岡野A103

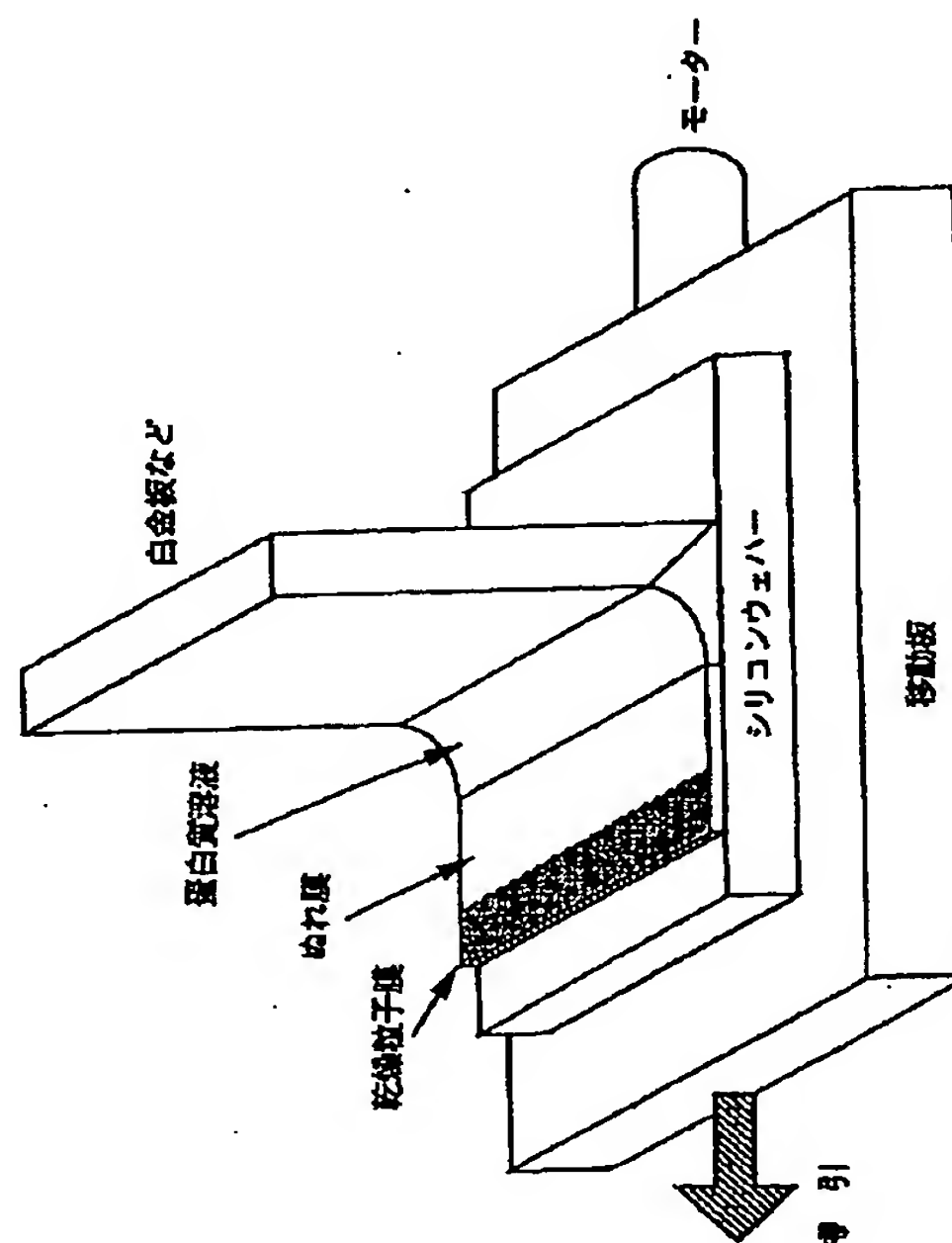
(74) 代理人 弁理士 西澤 利夫

(54) 【発明の名称】 ナノスケール微粒子の2次薄膜集積法

(57) 【要約】

【課題】 LB法のように展開用分子を必要とすることなく、直接的に固体基板上にナノスケール微粒子の集積薄膜を形成する。

【解決手段】 イオン強度の制御によって電解質液膜中の荷電粒子に対するポテンシャルエネルギーを2次極小化してナノスケールの2次薄膜を形成し、これにナノスケール微粒子を閉じ込めて集積する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イオン強度の制御によって電解質液膜中の荷電微粒子に対するポテンシャルエネルギーを 2 次極小としてナノスケールの 2 次薄膜を形成し、この 2 次薄膜中にナノスケール微粒子を閉じ込めて集積することを特徴とするナノスケール微粒子の 2 次薄膜集積法。

【請求項 2】 次のプロセスからなることを特徴とするナノスケール微粒子の集積薄膜の形成法。

1) 荷電性ナノスケール微粒子を分散させた電解質溶液の調製

2) 前記溶液の液膜中の荷電粒子に対するポテンシャルエネルギーの 2 次極小化による液膜の固体基板上への直接的形成

3) 前記液膜の乾燥によるナノスケール微粒子の集積薄膜の固体基板上への形成

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、固体基板上への微粒子薄膜の直接作成方法に関するものである。さらに詳しくは、液膜を利用して微粒子を固体基板上へ集積するナノスケール微粒子の 2 次薄膜集積法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】従来より、エレクトロニクス、バイオマテリアル等の諸分野においては、新しい高度機能を実現するための手段として微粒子や薄膜が注目されており、微粒子そのものによって薄膜を形成することについても新しい機能性の発現の観点よりその技術的発展が期待されている。

【0003】このような状況において、この発明の発明者らによって、微粒子による薄膜形成、さらには、この微粒子薄膜の三次元立体構造の形成方法が精力的に検討されてきている。そして実際にも、すでにこれまでに微粒子薄膜の形成方法についての様々な工夫が提案され、微粒子を二次元的に凝集させることで個々の微粒子にはない新しい物性機能を付与することのできる、単層または多層の微粒子の薄膜化技術等が確立されてきている。

【0004】たとえば液体表面上での微粒子の凝集とその転写法や、固体基板上への微粒子薄膜の直接作成法としての移流集積法等である。これらの方法は、新しい科学的知見と考察が加えられることによって、微粒子薄膜による二次元、そして三次元の新しい機能構造の形成を可能とする革新的な技術手段として期待されるものである。

【0005】だが、一方で、これまでに確立してきた手段のうちの、固体基板上への直接的な微粒子薄膜の形成法については、比較的大きな微粒子 (μm スケール) に関して適用できる技術であるという限界があった。なぜなら、これまでの方法では、集積したい微粒子の径と同程度の膜厚の液膜を利用することが欠かせないが、この

液膜の膜厚は、その膜を作る固体基板の性質によって規定されるため、一般には安定なナノメートルスケールの膜を形成することができなかったからである。従って、ナノスケールの微粒子 (たとえばたんぱく質など) を固体基板上に制御して集積することは不可能であった。

【0006】たとえば、電解質液膜の膜厚は静力学的な釣り合い、すなわち、静電反発力とファンデルワールス引力のバランスによりきまるが、実際は動力学的な釣り合い条件、つまり、流体力学的な安定条件を満たさなければならない。一定面積の液膜の場合、膜厚が小さくなればなるほどこのことは難しくなる。また、毛管圧により微粒子は固体基板上へ圧着されるから、ナノスケールの微粒子の場合、横方向に動かなくなり大きな結晶化膜をつくれなくなる。実際、実験的にも、固体基板上 (ガラス、シリコン基板、水銀など) では水の液膜の最小膜厚は 100nm 程度であり、これまでの移流集積法では、この大きさ以下の微粒子、たとえばたんぱく質程度の大きさ ($\sim 10\text{nm}$) の微粒子を集積できないことが確認されている。

【0007】一方、ナノスケール微粒子を集積する方法としては、LB 法も知られている。この方法は、目的の微粒子を吸着する分子を気液界面に展開し、この分子の膜に微粒子を吸着させ、吸着された微粒子の集積体を固体基板に転写することを特徴としている。しかし、この LB 法では、まず展開用の分子が必要であり、さらに、固体基板上への転写というプロセスが必要となるため、その操作は複雑で、しかもプロセス過程での集積体の劣化が避けられないという欠点がある。

【0008】そこで、この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、たんぱく質などのナノスケールの超微粒子の 2 次元結晶が作成可能で、転写等による劣化も起こらない、新しい薄膜集積法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明は上記の課題を解決するものとして、イオン強度の制御によって電解質液膜中の荷電微粒子に対するポテンシャルエネルギーを 2 次極小として微粒子のナノスケールの 2 次薄膜を形成し、この 2 次薄膜中にナノスケール微粒子を閉じ込めて集積することを特徴とする微粒子の 2 次薄膜集積法を提供する。

【0010】すなわち、この発明では、上記の通り、電解質液膜中に 2 次薄膜を形成し、ナノスケール微粒子をそのなかに閉じ込めて集積させる。このことを、原理的に説明すると、まず、図 1 のような巨視的に安定な膜厚 h の電解質液膜を考える。その中に電荷 q を持ち、半径 R の荷電微粒子が存在するとき、この微粒子に対するポテンシャルエネルギーは、次式

【0011】

【数 1】

$$W_p(x) = q(\varphi_1 e^{-\kappa x} + \varphi_2 e^{\kappa x}) - \frac{R}{6} \left(\frac{A_1}{x} + \frac{A_2}{h-x} \right)$$

【0012】で表わすことができる。この式において、右辺第1、2項は静電ポテンシャルを、第3項はファンデルワールス・ポテンシャルを示し、式中の q 、 κ 、 R 、 A 、 h はそれぞれ、微粒子の電荷、デバイパラメータ、微粒子半径、Hamaker定数、電解質液膜の膜厚である（1、2は2つの界面を表わしている）。そして、適当なイオン強度を選ぶことにより、このポテンシャルエネルギーは2次極小を持つ。液膜中でこの極小は

一様に面方向にできるから、これはすなわち、液膜中にできた薄膜としての2次薄膜とみなすことができる。微粒子はこの入れ子薄膜に閉じ込められ、2次元系を構成することになる。たとえば、荷電微粒子が一種類である

【0013】

このように、2次薄膜中での微粒子の集積には、LB法の場合のように余分な分子も必要とせず、液膜を固体基板上へ直接作成することができ、2次薄膜中で集積した微粒子集積体は転写等による劣化を伴うこともなく、直接固体基板上に形成することができる。そして、電解質液膜の中に2次薄膜をつることで、実際にナノスケール薄膜を作成しなくともよい。2次薄膜は電解質膜中に保持されるので、毛管圧による基板への圧着もなく横方向に可動なので大きなドメインができる。

【0014】

【発明の実施の形態】さらに詳しく説明すると、この発明の方法では、電解質液膜中の荷電粒子に対するポテンシャルエネルギーを2次極小としてナノスケールの2次薄膜を形成するが、このことは、イオン強度、すなわち電解質濃度の選択によって規定される。

【0015】たとえばイオン強度が0.01程度の時、上記の2次極小の大きさは大体10nmから30nmであり、この時の2次薄膜の膜厚は10nm～30nmとなる。従って、この2次薄膜に閉じ込めることができる微粒子のサイズはその程度の大きさに制限される。イオン強度を高くすることで、微粒子の電荷が大きいときは数nm程度の小さな粒子まで入れることができる。一方、大きな粒子の場合（ μ mスケールのLATEX粒子など）には2次極小自体が意味を失う。従って、この方法はナノスケール微粒子の集積にのみ適用できる。さらに、イオン強度に粒子の電荷が依存してしまう時は、Hamaker定数などを調整し2次薄膜の膜厚を小さくすればよい。ただし、この時電解質液膜の巨視的安定性を同時に満たすようにしなければならない。

【0016】また、2次薄膜の膜厚調整のパラメータとしては次のものを考慮することができる。

① 電解質液膜の膜厚・・・電解質濃度、Hamaker定数、毛管圧の制御

② イオン強度・・・電解質濃度の制御

③ Hamaker定数・・・液膜が接している界面の物質を変える

実際の微粒子の集積による薄膜形成について説明すると、この発明の方法では、次の手順、操作に従うことができる。

【0017】1) 荷電性ナノスケール微粒子を分散させた電解質溶液の調製

2) この微粒子分散電解質溶液の液膜の掃引法等による固体基板上への形成（ナノメートルサイズの膜厚の液膜とする必要はない）

3) 固体基板上の液膜の乾燥によるナノスケール微粒子の集積薄膜の形成

以上の操作において、通常では形成困難なナノスケール微粒子の集積薄膜が形成されることになる。このことは、この発明の微粒子の2次薄膜集積法によって可能とされたことを意味している。

【0018】従って、より実際的表現としては、この発明は、上記の1) 2) 3)のプロセスからなるナノスケール微粒子の集積薄膜の形成方法を提供するものでもある。もちろん、この場合、イオン強度の制御による前記のポテンシャルエネルギーの2次極小化による2次薄膜の形成と、この2次薄膜中への微粒子の閉じ込め集積が必須となることは言うまでもない。

【0019】また、この発明では、電解質や、荷電性微粒子の種類に特に制限はない。無機質または有機電解質、そしてたんぱく質等の荷電性微粒子の任意のものが対象となる。以下実施例を示し、さらに詳しくこの発明の実施の形態について説明する。

【0020】

【実施例】フェリチン分子（直径13nm）を10mM NaCl（イオン強度0.01）水溶液に分散させ、その溶液の液膜を図2に示した通りの掃引法によりシリコン基板上へ作った。そして、フェリチン集積膜を乾燥によって基板上に形成した。この時のフェリチン集積膜は、溶液のpHが5から9へと高くなるほど良質なものであることが確認された（図3）。このことは、計算によっても、図4に示したように、フェリチン分子の電荷（ q ）が大きいほど（溶液のpHが高いほど）入れ子膜の寿命が長いことからわかる。これは、アルダー転位的な相転移において相関距離が長くなり質が向上したからと考えられる。また、図4からは、液膜の膜厚（ h ）が厚いほど2次薄膜の寿命が短いので、乾燥によりアレイ（集積薄膜）を基板上へ作る場合、より薄い液膜が望ましい。

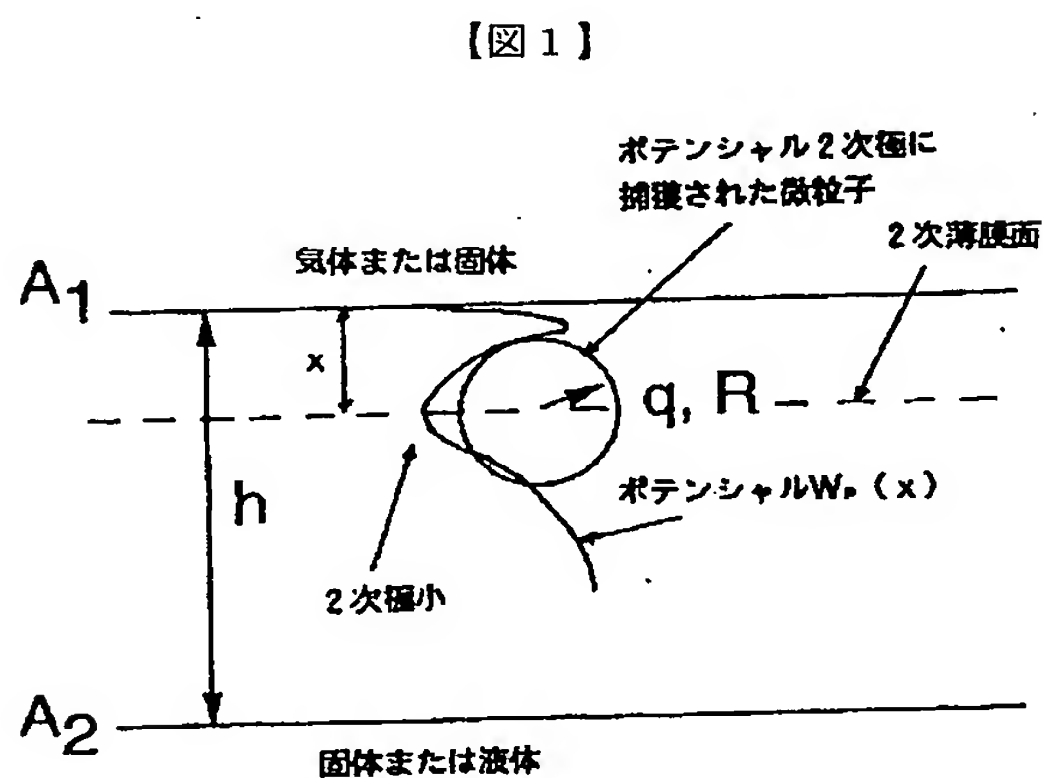
【0021】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明により、実ナノスケール液膜を作らずに、2次薄膜を電解質液膜中に保持することができ、毛管圧による基板への圧着もなく横方向に可動な大きなドメインを形成して良質な微粒子集積薄膜を作ることができる。これにより、固

体基板上に直接にたんぱく質などのナノスケールの超微粒子の2次元結晶が作成可能となる。この方法ではLB法のように展開用の分子の必要もなく、集積体が直接固体基板上へ作成されるので、転写の必要がなく劣化もしない。

【図面の簡単な説明】

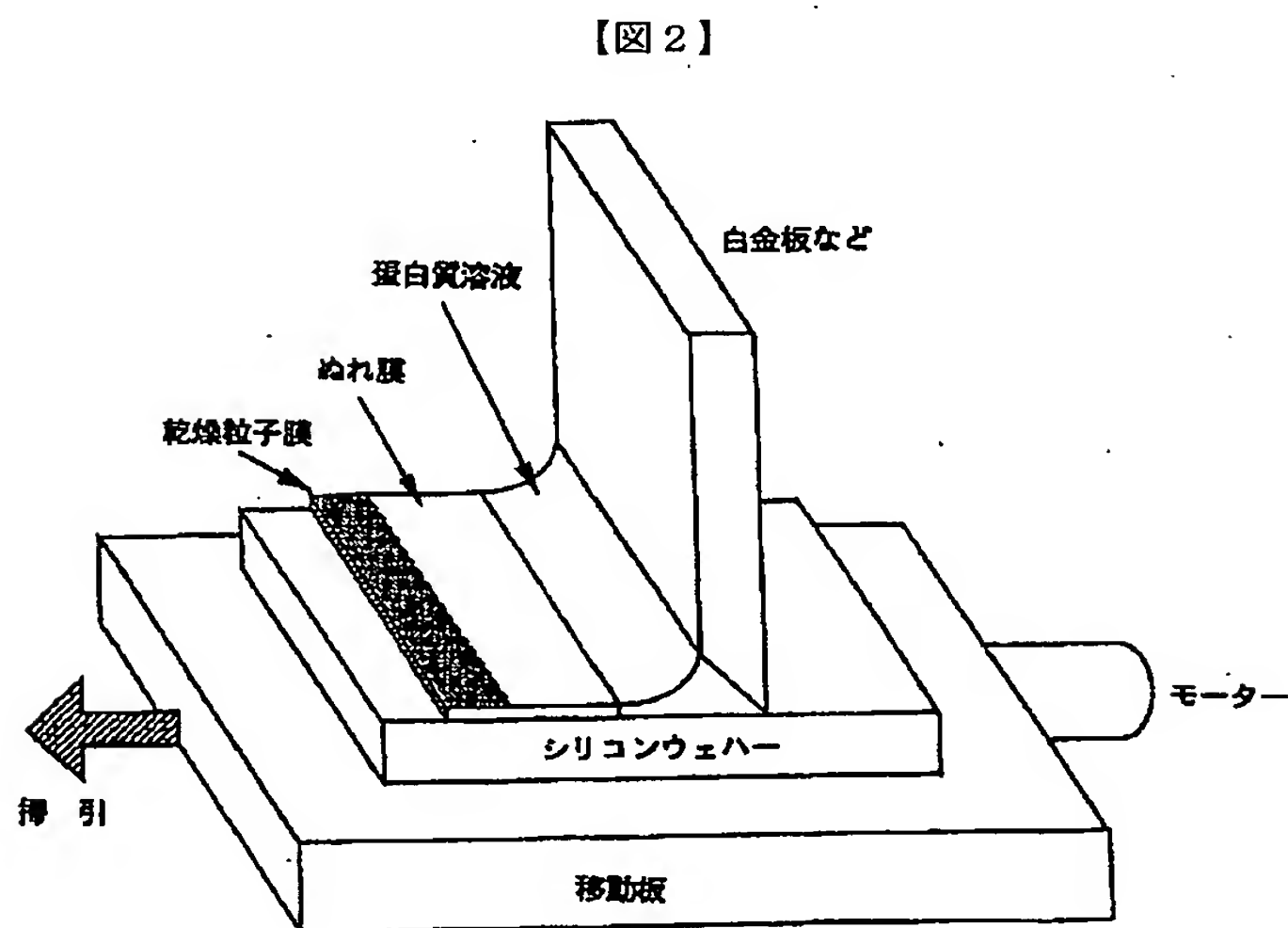
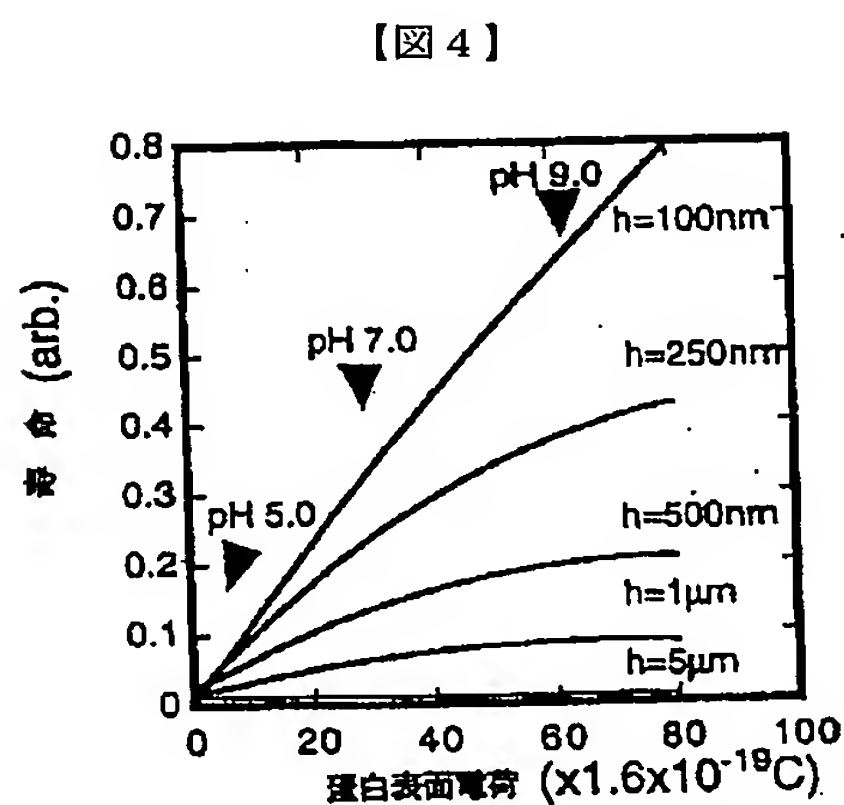
【図1】 この発明の原理を説明するための液膜と微粒子との関係図である。



【図2】 実施例として、フェリチン分子を含む液膜をシリコン基板上で掃引法により作成する場合の概略図である。

【図3】 実施例としてのフェリチン集積膜の溶液pHによる状態を示した図面に代わる写真である。

【図4】 2層薄膜の寿命と、液膜の膜厚および分子の電荷量の関係を示した相関図である。



BEST AVAILABLE COPY

【図3】

